

**IMAGE FORMING METHOD, IMAGE FORMING DEVICE AND ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER**

Patent Number: JP2001147552  
Publication date: 2001-05-29  
Inventor(s): KOBAYASHI YOSHIAKI;; OSHIBA TOMOMI;; YAMAZAKI HIROSHI;;  
YAMANOUCHI TAKAO  
Applicant(s): KONICA CORP  
Requested Patent: ☐ JP2001147552  
Application Number: JP19990329628 19991119  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/087; G03G9/08; G03G9/113  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a stable image forming method by which high image quality and high image density are attained with a small diameter toner and the contamination of the inside of a machine and image defects due to toner scattering are not caused and to provide an image forming device and an electrostatic latent image developer.

**SOLUTION:** In the image forming method in which an electrostatic latent image formed by uniformly electrifying the top of an electrostatic latent image forming body and carrying out exposure in accordance with an image is developed with a developer containing a toner and a carrier and the resulting toner image is transferred to the top of an image support and fixed, the toner is a toner produced by fusing at least resin particles in an aqueous medium and the carrier is a resin coated carrier having  $10^3$ - $10^{12}$   $\Omega$ cm volume resistance.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-147552  
(P2001-147552A)

(43)公開日 平成13年 5 月29日 (2001. 5. 29)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08	2 H 0 0 5
	9/08			3 8 1
	9/113		9/10	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-329628

(22)出願日 平成11年11月19日 (1999. 11. 19)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72)発明者 小林 義彰

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 大柴 知美

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成方法と画像形成装置及び静電潜像用現像剤

(57)【要約】

【課題】 小粒径トナーを使用し高画質、高画像濃度を達成し、且つ、トナー飛散による機内汚れや画像欠陥を起こさない安定な画像形成方法と画像形成装置及び静電潜像用現像剤を提供する。

【解決手段】 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成方法において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであることを特徴とする画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成方法において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 静電潜像形成体上を均一帯電させる手段、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像を形成する手段、トナーとキャリアとを含む現像剤により現像する手段、得られたトナー画像を画像支持体上に転写する手段及びそのトナー像を定着する手段を有する画像形成装置において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項3】 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアとを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成方法に用いられる静電潜像用現像剤において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたものであり、且つ該キャリアが体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有する樹脂被覆キャリアであることを特徴とする静電潜像用現像剤。

【請求項4】 前記トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの下記式で示される形状係数が $1.3 \sim 2.2$ の範囲内にあり、且つ形状係数が $1.5 \sim 2.0$ の範囲内にあるトナー粒子が80個数%以上であることを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

形状係数 =  $(\text{最大径}/2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

【請求項5】 前記トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの下記式で示される形状係数が $1.3 \sim 2.2$ の範囲内にあり、且つ形状係数が $1.5 \sim 2.0$ の範囲内にあるトナー粒子が80個数%以上であることを特徴とする請求項2記載の画像形成装置。

形状係数 =  $(\text{最大径}/2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

【請求項6】 前記トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの下記式で示される形状係数が $1.3 \sim 2.2$ の範囲内にあり、且つ形状係数が $1.5 \sim 2.0$ の範囲内にあるトナー粒子が80個数%以上であることを特徴とする請求項3記載の静電潜像用現像剤。

形状係数 =  $(\text{最大径}/2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

【請求項7】 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成方法において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて

融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであり、現像領域にて現像剤層を静電潜像形成体に接触させてなり、さらに現像領域に振動電界を作用させ現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成装置において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであり、現像領域にて現像剤層を静電潜像形成体に非接触にさせてなり、さらに現像領域に振動電界を作用させ現像することを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像形成方法及画像形成装置及びそれに用いる静電潜像用現像剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高画質高速な画像形成には、電子写真等の静電画像形成方式が最も多く使用されている。

【0003】それだけに静電画像形成方式に対する性能改善要求も多く高い。特にさらなる高速高画質の画像形成を求める声に応えるには、出来るだけ小粒径化したトナーを用いる方法が有利である。又、現像方式としてはトナーとキャリアからなる二成分現像剤が帯電付与の安定性等をふまえて現像性が安定するために、高画質な画像を長期に渡って維持することができ、幅広く利用されている。

【0004】しかし、トナーが小粒径化するに従って、トナー自体が保有する隠蔽性が低下し、画像濃度が従来の通常の粒径を有するトナーと比較して低くなる傾向があり、高画質を維持することと相反する問題が生じている。

【0005】このためには帯電量を下げることが一般的には有効な方法といえるが、帯電量を下げることによって、トナー飛散などの問題が発生する。

【0006】又、小粒径トナーは例えば粉砕法等で作られた場合、分級を行っても粒径が極めて小さい、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下といった微粒子トナーを多く含んでいる。これらは取り除くことが困難であり、最初から粒径が均一で衝撃等にも強い小粒径のトナーを造る必要がある。この目的かなう小粒径トナーの製造方法として、粉砕法ではなく、いわゆる重合法を用いて一段でトナーを製造する方法が提案されている。この方法には懸濁重合法や、水系媒体中で樹脂粒子を融着させて造るトナー等種々の方法が提案されているが、水系媒体中で樹脂粒子を融着させて造る重合法トナーは得られるトナーの形状が不定形

化することができるために、クリーニング性に優れ、画像を長期に安定化するためには有利なものである。

【0007】ところが、いずれも上記画像濃度低下の問題を解決することができず、小粒径化されたトナーで画像濃度も含めて高画質を長期に渡って維持することができていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決する為になされた。

【0009】即ち、本発明の目的は、小粒径トナーを使用し高画質、高画像濃度を達成し、且つ、トナー飛散による機内汚れや画像欠陥を起こさない安定な画像形成方法と画像形成装置及び静電潜像用現像剤を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナー粒子径や表面形状が均一なトナーを用い、且つ、キャリアの体積抵抗が通常よりやや小さい樹脂被覆キャリアを用いることにより、上記問題を解決できること突き止め、本発明に至った。

【0011】即ち、本発明の目的は下記構成の何れかを採ることにより達成される。

〔1〕 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成方法において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであることを特徴とする画像形成方法。

【0012】〔2〕 静電潜像形成体上を均一帯電させる手段、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像を形成する手段、トナーとキャリアとを含む現像剤により現像する手段、得られたトナー画像を画像支持体上に転写する手段及びそのトナー像を定着する手段を有する画像形成装置において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであることを特徴とする画像形成装置。

【0013】〔3〕 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアとを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成方法に用いられる静電潜像用現像剤において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたものであり、且つ該キャリアが体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有する樹脂被覆キャリアであることを特徴とする静電潜像用現像剤。

【0014】〔4〕 前記トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの下記式で示される形状係数が $1.3 \sim 2.2$ の範囲内にあり、且つ形状係数が $1.5 \sim 2.0$ の範囲内にあるトナー粒子が80個数%以上であることを特徴とする〔1〕記載の画像形成方法。

形状係数 $= ((\text{最大径}/2)^2 \times \pi) / \text{投影面積}$ 。

【0015】〔5〕 前記トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの下記式で示される形状係数が $1.3 \sim 2.2$ の範囲内にあり、且つ形状係数が $1.5 \sim 2.0$ の範囲内にあるトナー粒子が80個数%以上であることを特徴とする〔2〕記載の画像形成装置。

形状係数 $= ((\text{最大径}/2)^2 \times \pi) / \text{投影面積}$ 。

【0016】〔6〕 前記トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの下記式で示される形状係数が $1.3 \sim 2.2$ の範囲内にあり、且つ形状係数が $1.5 \sim 2.0$ の範囲内にあるトナー粒子が80個数%以上であることを特徴とする〔3〕記載の静電潜像用現像剤。

形状係数 $= ((\text{最大径}/2)^2 \times \pi) / \text{投影面積}$ 。

【0017】〔7〕 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成方法において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであり、現像領域にて現像剤層を静電潜像形成体に接触させてなり、さらに現像領域に振動電界を作用させ現像することを特徴とする画像形成方法。

【0018】〔8〕 静電潜像形成体上を均一帯電させた後、画像に応じた露光を行って形成された静電潜像をトナーとキャリアを含む現像剤により現像し、得られたトナー画像を画像支持体上に転写後定着する画像形成装置において、該トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中にて融着させて造られたトナーであり、且つ該キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアであり、現像領域にて現像剤層を静電潜像形成体に非接触にさせてなり、さらに現像領域に振動電界を作用させ現像することを特徴とする画像形成装置。

【0019】小粒径トナーとして樹脂粒子を水系媒体中で融着させてなるトナーを使用し、その現像性自体を向上するために種々の方策を検討した結果、特定の抵抗を有するキャリアを使用することで本発明を完成することができることを見いだしたのである。

【0020】即ち、キャリアの体積抵抗が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である樹脂被覆キャリアを使用することにより本発明を完成することができたものである。一般的に低抵抗化することで現像性自体は改善するが、単に低抵抗化するのみでは現像性自体は向上するものの、高画質の観点でのドットの再現性が低下し、On-off化された画像となりやすく、高画質な画像を形成することが

困難になってくる。本発明では抵抗を特定の範囲中とすることで、高画質と高現像性の両立ができることを見出したものである。

【0021】又、トナーとしては樹脂粒子を水系媒体で融着させてなるトナーがよい。これは、単なる懸濁重合法で調製されたトナーと異なり、微細な凹凸をトナー表面に形成することができ、帯電サイトを表面に均一に形成することができるため、帯電性の均一化が図れ、現像時の逆極性トナーの発生などの画質劣化の要因となるトナーの帯電性の広がりを抑制することができ、結果として帯電性のシャープな現像剤を形成することができるため、より高画質な画像を形成することができるものである。

【0022】

【発明の実施の形態】次に本発明に用いられる素材、要件、装置等につきさらに説明する。

（キャリアの構成）キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属及び合金等の従来から公知の材料を用いることができる。

【0023】上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15～100 $\mu$ m、より好ましくは25～80 $\mu$ mのものがよい。

【0024】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0025】本発明で使用されるキャリアの磁性粒子としては、好ましくはマグネタイトや各種フェライトである。フェライトとしては銅、亜鉛、ニッケル、マンガン等の重金属を含有するフェライトやアルカリ金属及び／又はアルカリ土類を含有する軽金属フェライトが好ましい。特に好ましくはアルカリ金属及び／又はアルカリ土類を含有する軽金属フェライトである。

【0026】この組成としては、Li、Na等のアルカリ金属及び／又はMg、Ca、Sr、Baのアルカリ土類を含有するものであり、具体的には下記組成を有するものである。

【0027】 $(M_2O)_x(Fe_2O_3)_{1-x}$ あるいは $(MO)_x(Fe_2O_3)_{1-x}$ さらに、この $M_2O$ 及び／又は $Fe_2O_3$ の一部をアルカリ土類金属酸化物で置換したものであってもよい。Mとしては前述のLi、Na等のアルカリ金属及び／又はMg、Ca、Sr、Baのアルカリ土類を示す。

【0028】また、xとしては30mol%以下、好ましくは25mol%以下であり、さらに置換されるアルカリ土類及び／又はアルカリ金属酸化物は1～30mol%が好ましい。さらに好ましくは3～25mol%である。この場合、その他の金属を含有してもよく、このその他の金属としては、Mn、Ni等をあげることができる。

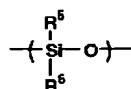
【0029】被覆用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。

【0030】本発明に好ましく使用できるのはシリコン樹脂であり、特に好ましくは下記のごときものである。

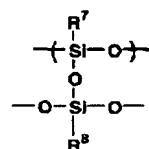
【0031】

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



【0032】本発明に係るシリコン樹脂は、一般式(1)、(2)で表されるセグメントの集合体であり、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれメチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基から選ばれる炭化水素基を表す。接着性及び硬度の観点よりメチル基のものが特に好ましい。またアルキッド変成、アクリル変成、ポリエステル変成、フェノール変成、メラミン変成、ウレタン変成等の変成タイプを使用しても良い。

【0033】一般式(1)、(2)で表されるセグメントの比は(1)/(2)=0/100～70/30が好ましく、より好ましいのは0/100～50/50である。(1)/(2)>70/30の場合、直鎖成分が多いために硬度が低下し、十分な耐久性が得られないこともある。

【0034】シリコン樹脂に他の添加物を添加しても良い。例えば架橋剤としては、一般に知られている脱アルコール型、脱酢酸型、脱オキシム型、脱アミド型、脱アミノキシ型、脱アセトン型等の低分子シラン化合物を使用することができる。

【0035】硬化触媒として、Zn、Sn、Fe、Pb、Co、Ni、Al、Zrなどの金属石鹸、キレート化合物、蟻酸、酢酸などの有機酸、アミン等の塩基を使用することができる。荷電制御剤としてアミノシランカップリング剤を添加しても良い。

【0036】これらの添加物の添加量はシリコン樹脂固形分100質量部に対して0.01～30質量部であることが好ましい。

【0037】コーティングするために用いられる溶剤は、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどである。

【0038】樹脂被覆キャリア中の樹脂被覆量としてはキャリアコア（磁性粒子）に対して0.01～10質量%であり、より好ましくは0.1～5質量%である。シリコン樹脂被覆量が0.01質量%未満の場合、コア表面に均一な被覆層が形成できない可能性がある。一

方、10質量%を越える場合は、キャリア粒子同士の造粒が生じ、流動性が著しく低下し、トナーとの混合性能が落ちる可能性がある。

【0039】キャリアコアにコーティング層を形成する方法としては、シリコン樹脂を溶剤に溶解させた後、浸漬法、スプレードライ法等により表面に塗布し、乾燥により溶剤を除去する。その後焼き付けを行う場合には、焼き付け温度としては、150～300℃程度であり、多くの場合好ましくは170～280℃である。焼き付け温度が150℃未満の場合、シリコン樹脂の架橋反応が十分進行せず、硬度が不十分になることもある。一方、300℃を越える場合、シリコン樹脂の一部が分解し、均一な樹脂被覆層が得られないこともある。

【0040】キャリアの抵抗を調整するためには、キャリアコア自体の抵抗を調整することとともに、表面の樹脂被覆層の厚みや組成を調整する方法がある。例えば、キャリアコア自体の抵抗に関しては抵抗が10Ω・cm以上とすることが好ましい。この理由としては、キャリアの被覆樹脂層の構成にもよるが、均一な被覆が形成されない場合に、抵抗がさがり、本発明のキャリアを形成することができなくなる場合がある。また、樹脂被覆層としてはその膜厚が0.1μm未満とすると抵抗が低くなり、本発明のキャリアを調製することができないことがある。

【0041】その被覆樹脂層の厚み及びキャリアコアの抵抗を調整することで本発明のキャリアを得ることができる。具体的には、被覆層の厚みを部分的に不均一化することで抵抗を調整することができる。被覆層を不均一化する方法としては、被覆する際の樹脂濃度を低くし、キャリアコアの表面をまんべんなく被覆することではなく、コアの形態に従ってキャリアの被覆層を形成させ、結果として凸部の被覆を薄くし、凹部の厚みを厚くすることで抵抗を調整することができる。さらには、被覆した後に機械的な処理を施し、表面の被覆層を局部的に研磨することで調整することもできる。

【0042】なお、キャリアの抵抗の測定方法としては、25℃/50%RH環境下にて12時間放置したキャリアを使用し、平行電極の間にキャリアを充填し、その高さ(Hcm)を測定する。ついで、一定の荷重(39.2kPa)を付与した状態でその間に1000Vの直流電圧を印加し、30秒後の電流値(IA)を測定することで下記算出式より抵抗を算出する。なお、測定環境は25℃、50%RHである。

抵抗(Ω・cm) = 1000 / (I × H)

(トナーの構成) 本発明に使用されるトナーは樹脂粒子を水系媒体中に於いて融着させたトナーである。

【0043】本発明に使用されるトナーは、着色剤を含有した樹脂粒子を水系媒体中で融着させて製造してもよいが、着色剤を内包した樹脂粒子を調製する際の重合安

定能の問題、及びトナー生産に於ける安定化の観点から、樹脂粒子と着色剤粒子さらには離型剤粒子を水系媒体中において融着させたトナーがより好ましい。該トナーはトナー製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、さらに、水系媒体中で融着するため、粒子間の形状や表面性に差がでることも少なく、結果として帯電量分布もシャープであり、トナー飛散の少ない解像性の優れた仕上がり画像をえることができる。又、これが本発明の効果に大きく寄与しているであろうことは先に記載した通りである。

【0044】水系媒体中で融着させる方法として、例えば特開昭63-186253号公報、同63-282749号公報、特開平7-146583号公報等に記載されている方法や、樹脂粒子を塩析/融着させて形成する方法等をあげることができる。

【0045】本発明のトナーの製造に用いる樹脂粒子は質量平均粒径50～2000nmが好ましく、これらの樹脂粒子は乳化重合、懸濁重合、シード重合等のいずれの造粒重合法によっても良いが、本発明に最も好ましく用いられるのは乳化重合法である。

【0046】以下、樹脂粒子の材料及び製造方法の例について記述する。

《材料》

〔単量体〕重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

【0047】(1) ラジカル重合性単量体  
ラジカル重合性単量体成分としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0048】具体的には、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0049】芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0050】(メタ)アクリル酸エステル系単量体とし

ては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0051】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0052】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0053】モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0054】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0055】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

#### 【0056】(2) 架橋剤

架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加しても良い。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0057】(3) 酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体  
酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。

【0058】酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。

【0059】スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等が挙げられる。

【0060】これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

【0061】塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物があげられ、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ビペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0062】本発明に用いられるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1~15質量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1~10質量%の範囲で使用するものが好ましい。

【0063】〔連鎖移動剤〕分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。

【0064】連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、およびスチレンダイマー等が使用される。

【0065】〔重合開始剤〕本発明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、アゾ系化合物(4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等)、パーオキシド化合物等が挙げられる。

【0066】更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることが可能である。レドックス系開始剤を用いることで、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0067】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の組み合わせを用いることで、室温またはそれ以上の温度で重合することも可能である。

〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して乳化重合を行うためには、界面活性剤を使用して乳化重合を行う必要がある。この際に使用することのできる界

面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なもの例として挙げる事ができる。

【0068】イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾ-ビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0069】又、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等をあげることができる。

【0070】本発明において、これらは、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程または使用目的で使用してもよい。

【0071】〔着色剤〕着色剤としては無機顔料、有機顔料を挙げることができる。

【0072】無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0073】黒色の顔料としては、例えば、ファースブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0074】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用することが可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0075】有機顔料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料を以下に例示する。

【0076】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、

C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0077】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0078】グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0079】これらの有機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0080】着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。

【0081】《製造工程》本発明の重合トナーの製造工程は、乳化重合を行い樹脂粒子を調製する重合工程、前記樹脂粒子分散液を用いて水系媒体中で樹脂粒子を融着させる工程、得られた粒子を水系媒体中より濾過し界面活性剤などを除去する洗浄工程、得られた粒子を乾燥させる工程、さらに乾燥させて得られた粒子に外添剤などを添加する外添剤添加工程などから構成される。ここで樹脂粒子としては着色された粒子であってもよい。また、非着色粒子を樹脂粒子として使用することもできる、この場合には、樹脂粒子の分散液に着色剤粒子分散液などを添加した後に水系媒体中で融着させることで着色粒子とすることができる。

【0082】特に、融着の方法としては、重合工程によって生成された樹脂粒子を用いて塩析し、融着する方法が好ましい。また、非着色の樹脂粒子を使用した場合には、樹脂粒子と着色剤粒子を水系媒体中で塩析し、融着させることができる。

【0083】また、着色剤や離型剤に限らず、トナーの



構成要素である荷電制御剤等も本工程で粒子として添加することができる。

【0084】尚、ここで水系媒体とは主成分として水からなるもので、水の含有量が50質量%以上であるものを示す。水以外のものとしては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどをあげることができる。好ましくは樹脂を溶解しない有機溶媒である、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0085】着色剤自体は表面改質して使用してもよい。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散し、その中に表面改質剤を添加した後昇温し反応を行う。反応終了後、ろ過し同一の溶媒で洗浄ろ過を繰り返し乾燥させ表面改質剤で処理された顔料を得る。

【0086】着色剤粒子は着色剤を水系媒体中に分散して調製される方法がある。この分散は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度(CMC)以上にした状態で行われる。

【0087】顔料分散時の分散機は特に限定されないが、好ましくは超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0088】ここで使用される界面活性剤は、前述の界面活性剤を使用することができる。塩析／融着を行う工程は、樹脂粒子及び着色剤粒子とが存在している水中にアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、ついで樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加し、樹脂粒子のガラス転移温度を実質的に下げることで融着を効果的に行う手法を使用してもよい。

【0089】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げられる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0090】さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等があげられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

【0091】本発明の融着を塩析／融着で行う場合、塩析剤を添加した後に放置する時間をできるだけ短くすることが好ましい。この理由として明確では無いが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動したりする問題が発生する。また、塩析剤を添加する温度としては少なくとも樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが必要である。この理由としては、塩析剤を添加する温度が樹脂粒子のガラス転移温度以上であると樹脂粒子の塩析／融着は速やかに進行するものの、粒径の制御を行うことができず、大粒径の粒子が発生したりする問題が発生する。この添加温度の範囲としては樹脂のガラス転移温度以下であればよいが、一般的には5～55℃、好ましくは10～45℃である。

【0092】又、本発明では、塩析剤を樹脂粒子のガラス転移温度以下に加え、その後できるだけ速やかに昇温し、樹脂粒子のガラス転移温度以上に加熱する方法を使用することが好ましい。この昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満である。さらに、昇温を速やかに行う必要があるが、昇温速度としては、1℃/分以上が好ましい。上限としては特に明確では無いが、急速な塩析／融着の進行により粗大粒子の発生を抑制する観点で、15℃/分以下が好ましい。

【0093】ここで、本発明の融着されて得られたトナーの粒径は、体積平均粒径で3～9μmが好ましい。これらのトナーの体積平均粒径は、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザー、SLAD1100(島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置)等を用いて測定することができる。コールターカウンターTA-II及びコールターマルチサイザーではアパーチャー径=100μmのアパーチャーを用いて2.0～40μmの範囲における粒径分布を用いて測定されたものを示す。

【0094】さらに、トナーとしては、3.0μm以下の微粉トナー量が個数分布で全体の20個数%以下、さらに好ましくは2.0μm以下の微粉トナー量が10個数%以下であるのがよい。この微粉トナー量は大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定することができる。この範囲に粒径分布を調整するためには、塩析／融着段階での温度制御を狭くすることがよい。具体的にはできるだけすばやく昇温することであり、昇温温度を早くすることである。この条件としては、昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満、さらに、昇温速度としては、1～15℃/分が好ましい。

【0095】又、融着によって得られたトナーの形状は、下記式で示される形状係数が1.3～2.2の範囲内にあり、且つ形状係数が1.5～2.0の範囲にあるトナー粒子が80個数%以上であることが好ましい。

形状係数 = ((最大径/2)<sup>2</sup> × π) / 投影面積

この形状係数は、走査型電子顕微鏡により500倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYSER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行う。この際、500個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定するものである。

【0096】形状係数の算術平均値が1.3～2.2の場合には、不定形化の度合いが高くなく、表面に存在する微細な凹凸が過度に存在することがないため、帯電付与能が適度な大きさとなるため、帯電性の均一化を図ることができるため、好ましい。

【0097】さらに形状係数が1.5～2.0の範囲にあるトナー粒子が80個数%以上とすることで、形状の分布を均一にすることができるため、より球形化されたトナーやより不定形化されたトナーの存在量を少なくすることができることから、前述の問題点を長期に亘って抑制することができる。

【0098】トナーは、着色剤、離型剤以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は樹脂粒子を乳化重合する段階でその分散液を添加する方法、前述の塩析／融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。好ましい方法としては、前述の樹脂粒子を乳化重合する段階で荷電制御剤粒子及び／又は離型剤粒子を分散液の状態に添加する方法及び前述の塩析／融着工程で樹脂粒子及び着色剤粒子と同時に荷電制御剤粒子及び／又は離型剤粒子を分散液の状態に添加し、塩析／融着させる方法が挙げられる。

【0099】尚、離型剤としては、種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することが好ましい。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックスや、これらの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪酸ビスアミドなどのアミド系ワックスなどをあげることができる。これらは離型剤粒子として加えられ、樹脂や着色剤と共に塩析／融着させることが好ましいことはすでに述べた。

【0100】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0101】〈外添剤〉本発明のトナーには、流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することが

できる。

【0102】無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0103】チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0104】アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0105】又、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10～2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共重合体を使用することができる。

【0106】滑剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。

【0107】これら外添剤の添加量は、トナーに対して0.1～5質量%が好ましい。外添剤の添加工程は、その方法に特に限定はない。

【0108】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0109】〈画像形成方法及び画像形成装置〉次に、本発明の画像形成方法又は装置について説明する。

【0110】図1において、本発明の一実施態様例を示した画像形成装置の概略構成図を示す。4は静電潜像形成体である感光体であり、アルミニウム製のドラム基体の外周面に感光体層である有機光導電体（OPC）を形成してなるもので、矢印方向に所定の速度で回転する。本実施態様例において、感光体4は外径60mmである。

【0111】尚、本発明の静電潜像形成体とは、代表的には上記の如く電子写真感光体である。しかし、感光体に限らず静電潜像を形成するものであればよい。

【0112】図1において、図示しない原稿読み取り装置にて読み取った情報に基づき、半導体レーザ光源1から露光光が発せられる。これをポリゴンミラー2により、図1の紙面と垂直方向に振り分け、画像の歪みを補正するfθレンズ3を介して、感光体面上に照射され静電潜像を作る。感光体は、あらかじめ帯電器5により一様帯電され、像露光のタイミングにあわせて時計方向に回転を開始している。

【0113】感光体面上の静電潜像は、現像器6により現像され、形成された現像像はタイミングを合わせて搬送されてきた画像支持体8に転写器7の作用により転写される。さらに感光体4と画像支持体8は分離器（分離極）9により分離されるが、トナー現像像は画像支持体8に転写担持されて、定着器10へと導かれ定着される。

【0114】感光体面に残留した未転写のトナー等は、クリーニングブレード方式のクリーニング器11にて清掃され、帯電前露光（PCL）12にて残留電荷を除き、次の画像形成のため再び帯電器5により、一様帯電される。

【0115】尚、画像支持体は代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、OHP用のPETベース等も無論含まれる。

【0116】又、クリーニングブレード13は、厚さ1～30mm程度のゴム状弾性体を用い、材質としてはウレタンゴムが最もよく用いられる。

【0117】前述の走査光学系から照射されるビームは、裾が左右に広がった正規分布状に近似した丸状や楕円状の輝度分布となり、例えばレーザビームの場合、通常、感光体上で主走査方向あるいは副走査方向の一方あるいは両者が20～100μmという極めて小さい円状あるいは楕円状である。

【0118】本発明に用いられる現像方式としては、現像スリーブと静電潜像形成体（感光体）の間隔が現像層の厚さより広い、いわゆる非接触現像でも、より狭い一般的に用いられている接触現像でも特に限定無く用いることが出来る。また、何れの場合にも現像領域に振動電界をかけても良い。

【0119】図2は、この発明の現像方法を実施するのに用いた現像器6の一例を示した断面図である。

【0120】この図2に示す現像器6においては、その内部にトナーTとキャリアとを含む現像剤を収容させており、この現像剤を搬送させる現像スリーブ（現像剤搬送部材）21として、複数の磁極N<sub>1</sub>、S<sub>1</sub>、N<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>、N<sub>3</sub>を有するマグネットローラ21aが内周側に設けられた円筒状の現像スリーブ21を用い、この現像スリーブ21を現像領域において感光体4と適当な間隔Dsd

を介して対向するようにして、回転可能に配置させている。そして、この現像スリーブ21を感光体4とは逆方向、すなわち現像スリーブ21と感光体4とが対向する現像領域では現像スリーブ21と感光体4とが同方向に移動するように回転させ、この現像スリーブ21の回転に伴って現像器6内に収容された現像剤20を、上記のマグネットローラ21aによる磁力作用により磁気ブラシの状態で感光体側に搬送させるようにしている。

【0121】又、上記の現像スリーブ21には現像バイアス電源22を接続させており、この現像バイアス電源22から交流電圧或いは交流電圧に直流電圧を重ねさせた現像バイアス電圧を印加させて、現像領域に振動電界を作用させるようにしている。振動電界としては、現像スリーブと感光体との間隔Dsdと交流電圧のピーク値（Vp-p）との関係が、

$$3\text{ kV/mm} \leq (V_{p-p}/D_{sd}) \leq 5\text{ kV/mm}$$

であることが好ましい。  
【0122】また、上記の現像スリーブ21と感光体4とが対向する現像領域よりも現像剤の搬送方向上流側で、前記のマグネットローラ21aの磁極N1と対向する位置には、現像スリーブ21と所要間隔を介して磁性ブレード23を設け、この磁性ブレード23によって現像スリーブ21上における現像剤の量を規制するようにしている。

【0123】この現像器6においては、その上部にトナーTを収容させたトナー収容部24を設けており、現像スリーブ21から現像剤中におけるトナーTを感光体4に供給して現像を行った結果、現像器6内における現像剤中のトナー濃度が低下した場合には、このトナー収容部24の下に設けられたトナー補給ローラ25を回転させて、トナー収容部24内に収容されたトナーTを現像器6内に補給させるようにしている。

【0124】そして、このように現像スリーブ21による現像剤の搬送量を調整した後、この現像剤を現像スリーブ21によって感光体4と対向する現像領域に導き、上記の現像バイアス電源22からバイアス電圧を印加させて、この現像領域に振動電界を作用させ、現像スリーブ21によって搬送されてきた現像剤中におけるトナーTを現像スリーブ21から感光体4の潜像部分に供給して現像を行うようにした。

【0125】又、上記画像形成装置は、感光体4と、帯電器5、現像器6、クリーニング器11あるいは転写器7等の少なくとも一つを含むプロセスカートリッジを搭載する形態にすることもできる。

【0126】本発明の画像形成装置に搭載するためのプロセスカートリッジの例を、図3に断面図（a）、斜視図（b）として示した。このプロセスカートリッジ15は、画像形成装置の側面、即ち画像支持体の搬送される方向と直角方向からガイドレール等により装置内に装填される。

【0127】図3から明らかなごとく、本例ではプロセスカートリッジ15内に、感光体4を中心に帯電器5、現像器6、クリーニング器11、PCL12が収納され一つのユニットとしてプロセスカートリッジを形成している。このようなプロセスカートリッジの形態をとることは、本発明の一つの好ましい実施態様といえる。

【0128】本発明において使用する定着器10は、熱ローラー方式をはじめ各種のものをを用いることが出来る。また、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着器のローラーに供給する方式として、シリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェップ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。

【0129】シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン、ポリジフェニルシリコン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が1~100Pa・sのものが好適に使用される。シリコンオイルの塗布量は、0.1~10 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0130】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、文中「部」とは「質量部」を表す。

【0131】着色粒子1の製造

n-ドデシル硫酸ナトリウム0.90kgと純水10.0リットルを入れ攪拌溶解する。この液に、攪拌下、リーガル330R（キャボット社製カーボンブラック）1.20kgを徐々に加え、ついで、クレアミックスを用いて分散した。大塚電子社製の電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定した結果、質量平均径で106nmであった。また、静置乾燥による質量法で測定した上記分散液の固形分濃度は16.6質量%であった。この分散液を「着色剤分散液1」とする。

【0132】ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.055kgをイオン交換水4.0リットルに室温下攪拌溶解する。これを、アニオン界面活性剤溶液Aとする。

【0133】ノニルフェノールアルキルエーテル0.014kgをイオン交換水4.0リットルに室温下攪拌溶解する。これを、ノニオン界面活性剤溶液Aとする。

【0134】過硫酸カリウム223.8gをイオン交換水12.0リットルに室温下攪拌溶解する。これを、開始剤溶液Aと呼ぶ。

【0135】温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた100リットルのGL（グラスライニング）反応釜に、WAXエマルジョン（数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン：数平均一次粒子径120nm、固形分濃度29.9%）3.41kgとアニオン界

面活性剤溶液Aとノニオン界面活性剤溶液Aとを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水44.0リットルを加える。

【0136】加熱を開始し、液温度が75℃になったところで、開始剤溶液Aを全量添加する。その後、液温度を75℃ $\pm$ 1℃に制御しながら、スチレン12.1kgとアクリル酸n-ブチル2.88kgとメタクリル酸1.04kgとn-ドデシルメルカプタン448gとを投入する。

【0137】さらに、液温度を80℃に上げて、5時間以上攪拌を行い、重合率が99%以上になった時点で、液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止する。ポルフィルターで濾過し、これをラテックスA1とした。

【0138】なお、ラテックスA1中の樹脂粒子のガラス転移温度は58℃、軟化点は120℃、分子量分布は、重量平均分子量=2.25万、質量平均粒径は120nmであった。

【0139】過硫酸カリウム200.7gをイオン交換水12.0リットルに室温下攪拌溶解する。これを、開始剤溶液Bとする。

【0140】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、楕形バッフルを付けた100リットルのGL反応釜に、WAXエマルジョン（数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン：数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度29.9%）3.41kgとアニオン界面活性剤溶液Aとノニオン界面活性剤溶液Aとを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水44.0リットルを投入する。

【0141】加熱を開始し、液温度が70℃になったところで、開始剤溶液Bを添加する。この時、スチレン11.0kgとアクリル酸n-ブチル4.00kgとメタクリル酸1.04kgとをあらかじめ混合した溶液を投入する。

【0142】その後、液温度を72℃に制御して、6時間加熱攪拌を行い、さらに、液温度を80℃に上げて、12時間以上加熱攪拌を行った。重合率が99%以上になった時点で、液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止する。ポルフィルターで濾過し、この濾液をラテックスB1とした。

【0143】なお、ラテックスB1中の樹脂粒子のガラス転移温度は59℃、軟化点は133℃、分子量分布は、重量平均分子量=28.5万、質量平均粒径は110nmであった。

【0144】塩析剤としての塩化ナトリウム5.36kgとイオン交換水20.0リットルを入れ、攪拌溶解する。これを、塩化ナトリウム溶液Aとする。

【0145】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、楕形バッフルを付けた100リットルのSUS反応釜に、上記で作製したラテックスA1を20.0kgとラテックスB1を5.2kgと着色剤分散液1を10.4kg

とイオン交換水20.0kgとを入れ攪拌する。ついで、35℃に加温し、塩化ナトリウム溶液Aを添加する。その後、5分間放置した後に、昇温を開始し、液温度85℃まで5分で昇温する(昇温速度=10℃/分)。液温度85℃±2℃にて、6時間加熱攪拌し、塩析/融着させる。その後、30℃以下に冷却し攪拌を停止する。目開き45μmの篩いで濾過し、この濾液を会合液①とする。ついで、遠心分離機を使用し、会合液①よりウェットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。

【0146】上記で洗浄を完了したウェットケーキ状の非球形状粒子を、40℃の温風で乾燥し、非球形状粒子を得た。以上のようにして得られた非球形状粒子を「着色粒子1」とする。着色粒子1の体積平均粒径は6.0μmであった。

#### 【0147】着色粒子2の製造

着色粒子1の製造例の塩析剤を添加した後の液温度85℃を90℃にした他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子2」とする。

#### 【0148】着色粒子3の製造

着色粒子1の製造例の塩析剤を添加した後の液温度85℃を80℃にした他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子3」とする。

#### 【0149】着色粒子4の製造

着色粒子1の製造例の塩析剤を添加した後の液温度85℃を90℃とし、6時間加熱攪拌の代わりに3時間とした他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子4」とする。

#### 【0150】着色粒子5の製造

着色粒子1の製造例の塩析剤を添加した後の液温度85℃を80℃とし、6時間加熱攪拌の代わりに3時間とした他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子5」とする。

#### 【0151】着色粒子6の製造

着色粒子1の製造例の塩析剤を添加した後の液温度の昇温速度を5℃/分とし、液温度85℃を80℃とし、6時間加熱攪拌の代わりに12時間とした他は同様にして着色粒子を得た。これを「着色粒子6」とする。

#### 【0152】着色粒子7の製造

スチレン165g、n-ブチルアクリレート35g、フタロシアニブルー10g、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物2g、スチレン-メタクリル酸共重合体8g、低分子量ポリプロピレン(数平均分子量=3000)20g及びリーガル330Rの15gを60℃に加温し、TKホモミキサー(特殊機化工業社製)にて12000rpmで均一に溶解、分散した。これに重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-バレロニトリル)の10gを加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。ついで、イオン交換水710gに0.1M燐酸ナトリウム水溶液450gを加え、TKホモミキサー

にて12000rpmで攪拌しながら1.0M塩化カルシウム68gを徐々に加え、燐酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。

【0153】この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、TKホモミキサーにて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、80℃にて10時間反応させた。塩酸により燐酸三カルシウムを溶解除去し、ついで潰過、洗浄、乾燥を行って着色粒子を得た。このものを「着色粒子7」とする。

#### 【0154】着色粒子8の製造

スチレンアクリル樹脂100部、磁性粒子40部、低分子量ポリプロピレン(数平均分子量=3000)4部とを溶解、混練、粉碎して体積平均粒径が6.9μmの着色粒子を得た。このものを「着色粒子8」とする。

【0155】以上に示す「着色粒子1」～「着色粒子8」の形状係数等を下記一覧表「表1」に示す。

#### 【0156】

【表1】

粒子番号	形状係数	形状係数が 1.5～2.0 の個数	体積平均粒径
着色粒子1	1.78	96個数%	6.5μm
着色粒子2	1.61	88個数%	6.3μm
着色粒子3	1.88	93個数%	6.7μm
着色粒子4	1.63	86個数%	6.0μm
着色粒子5	1.89	86個数%	6.3μm
着色粒子6	1.72	93個数%	6.9μm
着色粒子7	1.10	7個数%	7.0μm
着色粒子8	2.32	22個数%	6.6μm

【0157】ついで上記「着色粒子1」～「着色粒子8」にそれぞれ疎水性シリカ(数平均一次粒子径=12nm、疎水化度=68)を1質量%添加し、ヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。これらを「トナー1」～「トナー8」とする。

【0158】尚、形状及び粒径等の物性に関しては着色粒子及びトナーのいずれも差異は無い。

【0159】上記トナーの各々に対してシリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60μmのフェライトキャリアを混合し、トナー濃度が6%の現像剤を調製した。これらをトナーに対応して、「現像剤1」～「現像剤8」とする。

【0160】ここで調製した現像剤を使用し、コニカ社製デジタル複写機Konica7060を用い実写評価を実施した。

#### 【0161】キャリアの作製

##### コア材の製造

Li<sub>2</sub>Oを22mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を78mol%を、湿式ボールミルで2時間粉碎、混合し乾燥させた後に、900℃で2時間保持することにより仮焼成し、これをボールミルで3時間粉碎しスラリー化した。分散剤及び

バインダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥し、その後1200℃、3時間本焼成を行い、体積平均粒径60μmのフェライトコア材粒子を得た。

#### キャリア1の製造

一般式(1)及び(2)において $R^5 \sim R^8$ は $CH_3$ であり、セグメント比率が(1)/(2)比=2/98のシリコーン樹脂(固形分50%)100質量部と $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン2質量部をトルエン溶液中に添加した10質量%の濃度の溶液を調製した。ついで、流動床を用いてフェライトコア材粒子に0.5質量%コーティングし、さらに190℃で3時間焼き付けを行い、コーティング粒子1を得た。次いで、コーティング粒子1をメカノミル(岡田精工社製)に投入し、回転数1000rpm、撹拌時間5分の混合を行い、「キャリア1」を得た。このキャリアの体積抵抗は $10^{10} \Omega \cdot cm$ であった。

#### キャリア2の製造

キャリア1の製造例において、コーティング量を1.0質量%とした他は同様にしてキャリアを得た。これを「キャリア2」とする。

#### キャリア3の製造

キャリア1の製造例において、メカノミル処理時間を30分とした他は同様にしてキャリアを得た。これを「キャリア3」とする。

#### キャリア4の製造

キャリア1の製造例において、メカノミル処理時間を60分とした他は同様にしてキャリアを得た。これを「キャリア4」とする。

#### キャリア5の製造

キャリア2の製造例において、メカノミル処理時間を30分とした他は同様にしてキャリアを得た。これを「キャリア5」とする。

#### キャリア6の製造

キャリア1の製造例において、コーティング液の濃度を10質量%から20質量%に変更した他は同様にしてキャリアを得た。これを「キャリア6」とする。

#### キャリア7の製造

キャリア1の製造例において、コーティング液の濃度を10質量%から20質量%に変更し、コーティング量を2.0質量%とした他は同様にしてキャリアを得た。これを「キャリア7」とする。

#### キャリア8の製造

キャリア7の製造例において、メカノミル処理をしなかった他は同様にしてキャリアを得た。これを「キャリア8」とする。

#### キャリア9の製造

キャリア1の製造例において、コーティング液の濃度を10質量%から5質量%に変更し、コーティング量を0.3質量%とした他は同様にしてキャリアを得た。これを「キャリア9」とする。

【0162】以上のキャリアの抵抗を測定した結果を下記「表2」に示す。

#### 【0163】

【表2】

キャリア番号	抵抗
キャリア1	$2 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$
キャリア2	$5 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$
キャリア3	$9 \times 10^9 \Omega \cdot cm$
キャリア4	$2 \times 10^5 \Omega \cdot cm$
キャリア5	$8 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$
キャリア6	$7 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$
キャリア7	$8 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$
キャリア8	$2 \times 10^{13} \Omega \cdot cm$
キャリア9	$4 \times 10^2 \Omega \cdot cm$

#### 【0164】現像剤の作製

上記トナー1～8の各々に対してシリコーン樹脂を被覆した上記キャリア1～9を混合し、トナー濃度が6%の現像剤を調製した。

【0165】下記に調製した現像剤を一覧表「表3」で示す。

#### 【0166】

【表3】

現像剤番号	トナー番号	キャリア番号
本発明現像剤1	トナー1	キャリア1
本発明現像剤2	トナー2	キャリア1
本発明現像剤3	トナー3	キャリア1
本発明現像剤4	トナー4	キャリア1
本発明現像剤5	トナー5	キャリア1
本発明現像剤6	トナー6	キャリア1
本発明現像剤7	トナー1	キャリア2
本発明現像剤8	トナー1	キャリア3
本発明現像剤9	トナー1	キャリア4
本発明現像剤10	トナー1	キャリア5
本発明現像剤11	トナー1	キャリア6
本発明現像剤12	トナー1	キャリア7
比較用現像剤1	トナー7	キャリア1
比較用現像剤2	トナー8	キャリア1
比較用現像剤3	トナー1	キャリア8
比較用現像剤4	トナー1	キャリア9
比較用現像剤5	トナー7	キャリア8
比較用現像剤6	トナー7	キャリア9
比較用現像剤7	トナー8	キャリア8
比較用現像剤8	トナー8	キャリア9

【0167】ここで調製した現像剤を使用し、コニカ社製デジタル複写機Konica7060を用い実写評価を実施した。

【0168】条件は下記に示す条件である。又、感光体としては積層型有機感光体を使用した。

#### 現像条件

現像バイアス ; DCバイアス=-500V

ACバイアス=1500V (Vp-p)

周波数 = 1800Hz

Dsd (感光体と現像スリーブ間距離) ; 600 $\mu$ m

現像剤層規制 ; 磁性H-Cut方式

現像剤層厚 ; 700 $\mu$ m

現像スリーブ径 ; 40mm

定着方式としては図1に示すとき接触加熱方式の定着器を使用した。

〔特性評価〕A4で画素率が15%の線画を使用し、1枚間欠モードで10万枚の印字を常温常湿(20℃、5

0%RH環境)にて実施した。

【0169】その初期と10万枚後のベタ黒画像の画像濃度(紙の濃度を「0」としたときの相対反射濃度)、解像度及び10万枚印字後の機内の状態、特に現像器下方と感光体ドラム周りの汚れと機内全体のトナーの飛び散りの状態を比較した。結果を下記に示す。

【0170】

【表4】

現像剤番号	画像濃度		解像度(本/mm)		機内汚れ有無
	初期	10万枚後	初期	10万枚後	
本発明現像剤1	1.43	1.42	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤2	1.42	1.41	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤3	1.43	1.42	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤4	1.43	1.43	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤5	1.43	1.41	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤6	1.43	1.42	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤7	1.43	1.41	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤8	1.43	1.44	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤9	1.45	1.45	8本	7本	汚れ無し
本発明現像剤10	1.42	1.41	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤11	1.43	1.42	8本	8本	汚れ無し
本発明現像剤12	1.43	1.42	8本	8本	汚れ無し
比較用現像剤1	1.42	1.36	8本	7本	現像器下部に有
比較用現像剤2	1.41	1.20	8本	4本	現像器下部に有
比較用現像剤3	1.35	1.23	8本	8本	現像器下部に軽微に発生
比較用現像剤4	1.43	1.46	8本	5本	現像器下部に有
比較用現像剤5	1.32	1.19	8本	8本	現像器下部に有
比較用現像剤6	1.41	1.43	8本	6本	現像器下部に有
比較用現像剤7	1.31	1.19	8本	8本	現像器下部に軽微に発生
比較用現像剤8	1.41	1.44	8本	6本	現像器下部に有

【0171】表4に記載された結果から明らかな如く、本発明内のもは何れの特性も実用範囲内にあるのに対し、本発明外のもは特性に問題があることがわかる。

【0172】

【発明の効果】本発明により、小粒径トナーを使用し高画質、高画像濃度を達成し、且つ、トナー飛散による機内汚れや画像欠陥を起こさない安定な画像形成方法と画像形成装置及び静電潜像用現像剤を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成装置の概略構成図。

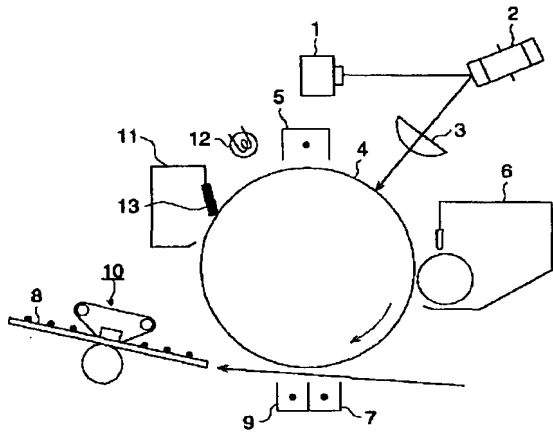
【図2】現像器の一例を示した断面図。

【図3】プロセスカートリッジの断面図と斜視図。

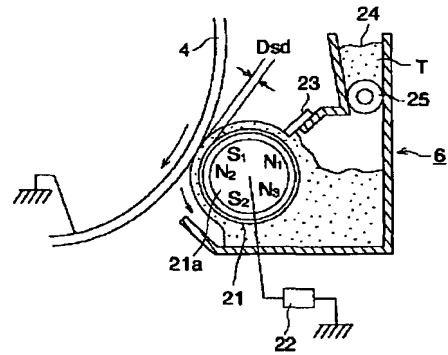
【符号の説明】

- 1 半導体レーザ光源
- 2 ポリゴンミラー
- 3 f $\theta$ レンズ
- 4 感光体
- 5 帯電器
- 6 現像器
- 7 転写器
- 8 画像支持体
- 9 分離極
- 10 定着器
- 11 クリーニング器
- 12 帯電前露光(PCL)
- 13 クリーニングブレード
- 15 プロセスカートリッジ

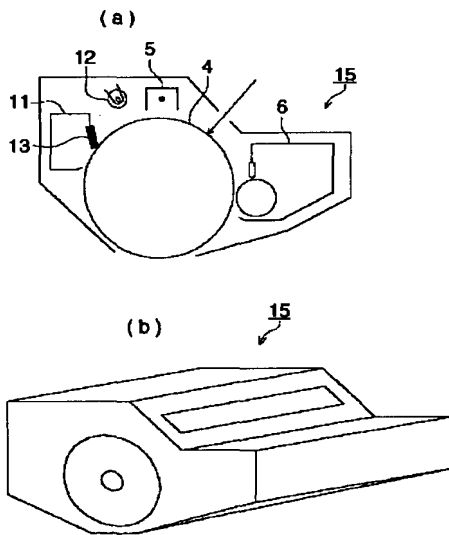
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山之内 貴生  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA15 AB03 BA06 CA04 CA12  
EA01 EA05 EA07 FA01 FA02